



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 296 301 A5

5(51) C 09 D 4/00  
C 08 F 2/50  
B 32 B 31/24

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	DD C 09 D / 342 360 0	(22)	29.06.90	(44)	28.11.91
(31)	P3921459.1	(32)	30.06.89	(33)	DE

---

(71) siehe (73)  
(72) Bartmann, Ekkehard, Dr.; Ohngemach, Jörg, Dr., DE  
(73) Merck Patent GmbH, Postfach 41 19, W - 6100 Darmstadt, DE

---

(54) Strahlungshärtbare Bindemittelsysteme mit  $\alpha$ -substituierten Sulfonylverbindungen als Fotoaktivatoren

---

(55) Bindemittelsysteme, strahlungshärtbar; radikalisch und/oder säurehärtbare Komponenten; Sulfonylverbindungen; Fotoinitiatoren, radikalbildend; Säurekatalysatoren, strahlungsaktivierbar  
(57) Die Erfindung betrifft strahlungshärtbare Bindemittelsysteme auf Basis von radikalisch und/oder säurehärtbaren Komponenten, die bestimmte  $\alpha$ -substituierte Sulfonylverbindungen als radikalbildende Fotoinitiatoren und/oder als strahlungsaktivierbare latente Säurekatalysatoren enthalten.

**Patentansprüche:**

1. Strahlungshärtbare Bindemittelsysteme auf Basis von radikalisch und/oder säurehärtbaren Komponenten, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I



mit X gleich  $\text{OR}^3$  oder  $\text{NR}^3\text{R}^4$ ,  
worin bedeutet

$\text{R}^1$  H, R, R-O,  $\text{R}_2\text{N}$ , R-CO, R-COO,  $\text{R}_2\text{NCO}$ ,  $\text{R}^2-\text{SO}_2-\overset{\text{X}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{C}_6\text{H}_4-$

$\text{R}^2$  R, OR,  $\text{NR}_2$

$\text{R}^3$  H, R

$\text{R}^4$  H, R,  $-\text{CHR}^1-\text{SO}_2-\text{R}^2$

und

R Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl mit jeweils bis zu 10 C-Atomen, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert mit OH, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Mono- oder Bisalkylamino, Alkanoyl, Alkanoyloxy, Alkanoylamido, Alkoxy-carbonyl, Alkylaminocarbonyl, Aryloxy mit jeweils bis zu 6 C-Atomen, als radikalbildende Fotoinitiatoren und/oder strahlungsaktivierbare latente Säurekatalysatoren enthalten.

2. Bindemittelsysteme nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, an Verbindung(en) der Formel I enthalten.
3. Verwendung von Verbindungen der Formel I als radikalbildende Fotoinitiatoren und/oder strahlungsaktivierbare latente Säurekatalysatoren in Bindemittelsystemen auf Basis von radikalisch und/oder säurehärtbaren Komponenten.
4. Verfahren zur Härtung von Bindemittelsystemen auf Basis von radikalisch und/oder säurehärtbaren Komponenten, **dadurch gekennzeichnet**, daß man diesen eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I zusetzt und die Härtung durch Bestrahlen mit UV-Licht einer Wellenlänge zwischen 200 und 450 nm oder durch kombiniertes Bestrahlen und Erhitzen vornimmt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, an Verbindung(en) der Formel I zusetzt.
6. Verfahren zur Herstellung einer strahlungsgehärteten Beschichtung auf einem Substrat, **dadurch gekennzeichnet**, daß man dieses mit einem Bindemittelsystem nach Anspruch 1 oder 2 beschichtet und die Härtung durch Bestrahlen mit UV-Licht einer Wellenlänge zwischen 200 und 450 nm oder durch kombiniertes Bestrahlen und Erhitzen vornimmt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft strahlungshärtbare Bindemittelsysteme, die bestimmte  $\alpha$ -substituierte Sulfonylverbindungen als Fotoaktivatoren enthalten. Es handelt sich hierbei um Bindemittelsysteme auf Basis von radikalisch und/oder säurehärtbaren Komponenten, in denen die erfindungsgemäßen Fotoaktivatoren als radikalbildende Fotoinitiatoren und/oder als strahlungsaktivierbare latente Säurekatalysatoren fungieren.

Ein großer Teil der Bindemittelsysteme in der Lack- und Beschichtungstechnik beruht auf hitzehärtenden Materialien, in denen durch Polykondensation eine Vernetzung und damit die Aushärtung erfolgt. Zur Polykondensation befähigte Basismaterialien sind hierbei normalerweise Aminoplast-Kunstharze, deren thermische Aushärtung durch Säuren, insbesondere organische Sulfonsäuren, katalysiert wird. Typischer und sehr häufig verwendeter Säurekatalysator ist p-Toluolsulfonsäure (PTS). Säurehärtbare Systeme haben aber den Nachteil, daß sie, wenn sie mit dem Säurekatalysator versetzt sind, nur eine begrenzte Lagerfähigkeit besitzen und alsbald gelieren, wenn sie nicht innerhalb kürzerer Zeit verarbeitet werden. Sulfonsäurekatalysatoren in „geblockter“ Form, etwa als Aminosalze oder Oximester von Hydroxamsäuren, ermöglichen eine bessere Lagerstabilität. Aus diesen geblockten Formen können die katalytisch aktiven Säuren durch Erhitzen auf höhere Temperaturen freigesetzt werden. Die Härtung der entsprechenden Systeme erfordert hierdurch jedoch einen höheren Energie- und Zeitaufwand. Generell ist die thermische Härtung sehr zeitaufwendig, was für industrielle Produktionsprozesse nachteilig ist. In der Lack- und Beschichtungstechnik hat neben der thermischen Härtung auch die photochemisch induzierte Härtung große Bedeutung erlangt, wobei spezielle strahlungshärtbare Zusammensetzungen zur Anwendung gelangen, die Fotoaktivatoren bzw. Fotoinitiatoren zur Umsetzung der Strahlungsenergie enthalten. Die Strahlungshärtung zeichnet sich insbesondere durch

hohe Geschwindigkeit und geringen Energiebedarf aus. Die für die praktische Anwendung wichtigste Fotopolymerisationsreaktion ist die radikalische Polyaddition von ethylenischen Doppelbindungen. Entsprechende strahlungshärtbare Systeme basieren daher auf Materialien, die radikalisch polymerisierbare bzw. vernetzbare ethylenische Doppelbindungen enthalten und radikalbildende Fotoinitiatoren.

#### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Thermisch säurekatalysiert härtende Systeme sind im Prinzip ebenfalls der Strahlungshärtung zugänglich, wenn statt der üblichen thermischen Säurekatalysatoren photochemisch aktivierbare latente Säurekatalysatoren eingesetzt werden. Durch Strahlungseinwirkung muß aus diesen die katalytisch wirkende Säure freigesetzt werden können, die die eigentliche Härtung, zweckmäßiger Weise gefördert durch zusätzliche Zufuhr von thermischer Energie, bewirkt. Für diesen Zweck schon länger bekannte Verbindungen vom Typ der Halogen- bzw. Sulfonyloxyacetophenone haben den Nachteil, korrosiv zu wirken, die gehärteten Schichten zu vergilben oder anderweitig nachteilig zu beeinflussen; weiterhin sind mit ihnen Stabilitäts- und Kompatibilitätsprobleme verbunden. Jüngere Bemühungen, die bekannten Nachteile der säurekatalysiert thermisch härtenden Systeme zu vermindern und in ihnen die Vorteile der photochemischen Aktivierung mittels UV-Strahlung zu nutzen, schlagen sich beispielsweise in EP 192967 nieder. Dort werden Sulfonyl-Derivate von aromatisch-aliphatischen Ketonen, insbesondere  $\alpha$ -Sulfonylacetophenon-Verbindungen, offenbart, die als photochemisch aktivierbare latente Säurekatalysatoren verwendet werden können. Diesen Verbindungen werden gegenüber den vorbekannten UV-Säurekatalysatoren günstigere Anwendungseigenschaften, insbesondere hinsichtlich Beeinflussung der gehärteten Schicht und Lagerstabilität des Bindemittelsystems, zugeschrieben. Weiterhin können diese Verbindungen als radikal erzeugende Fotoinitiatoren für radikalisch polymerisierbare Bindemittelsysteme sowie für Hybrid-Bindemittelsysteme auf Basis von radikalisch und säurehärtenden Bestandteilen verwendet werden.

Die aus EP 192967 bekannten Verbindungen haben aber den Nachteil, daß sie nur mäßig reaktiv sind. Für ein definiertes Härtungsergebnis sind vergleichsweise hohe Strahlungsleistungen und/oder lange Bestrahlungszeiten erforderlich. Darüber hinaus haben diese Verbindungen den Nachteil, daß ihre Synthese relativ aufwendig und mit der Verwendung nicht unbedenklicher Ausgangsstoffe und Lösungsmittel sowie der Entstehung schädlicher Nebenprodukte verknüpft ist. Ihre industrielle Herstellung und Nutzung unter Wirtschaftlichkeitsgesichtspunkten und unter Einbeziehung heutiger Umwelt- und Arbeitsschutzbelange ist daher problematisch.

#### Ziel der Erfindung

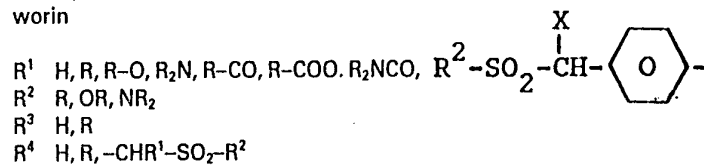
Ziel der Erfindung war es daher, weitere Verbindungen aufzufinden, die als radikalbildende Fotoinitiatoren und als strahlungsaktivierbare latente Säurekatalysatoren in strahlungshärtbaren Bindemittelsystemen auf Basis von radikalisch und/oder säurehärtbaren Komponenten einsetzbar sind. Die gesuchten Verbindungen sollten hierbei eine höhere Reaktivität als herkömmlich entsprechend eingesetzte Verbindungen zeigen und möglichst einfach und problemlos zugänglich sein.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte  $\alpha$ -substituierte Sulfonylverbindungen diese Forderungen in vorzüglicher Weise erfüllen. Es handelt sich hierbei um Verbindungen der Formel I



mit X gleich  $\text{OR}^3$  oder  $\text{NR}^3\text{R}^4$ ,  
worin



und

R Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl mit jeweils bis zu 10 C-Atomen, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert mit OH, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Mono- oder Bisalkylamino, Alkanoyl, Alkanoyloxy, Alkanoylamido, Alkoxy-carbonyl, Alkylaminocarbonyl, Aryloxy mit jeweils bis zu 6 C-Atomen

bedeutet.

Es zeigte sich, daß die Verbindungen der Formel I durch Bestrahlen mit UV-Licht einer Wellenlänge im Bereich zwischen 200 und 450 nm zunächst freie Radikale und dann je nach Reaktionsumfeld saure Abbauprodukte bilden. Eingesetzt als Fotoaktivatoren in Bindemittelsystemen auf Basis radikalisch und/oder säurehärtbarer Komponenten erwiesen sie sich überraschenderweise als deutlich reaktiver als herkömmliche Verbindungen und insbesondere den aus EP 192967 bekannten Sulfonylacetophenon-Verbindungen überlegen.

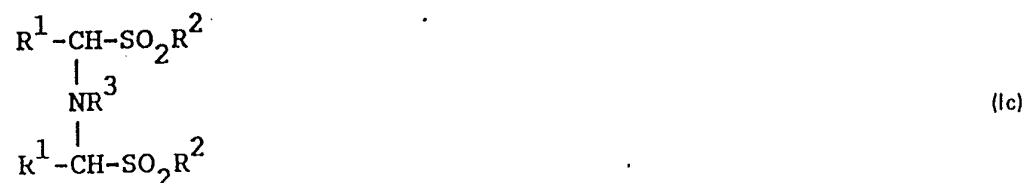
Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Verbindungen der Formel I als radikalbildende Fotoinitiatoren und/oder strahlungsaktivierbare latente Säurekatalysatoren in Bindemittelsystemen auf Basis von radikalisch und/oder säurehärtbaren Komponenten.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin strahlungshärtbare Bindemittelsysteme auf Basis von radikalisch und/oder säurehärtbaren Komponenten, die eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I als radikalbildende Fotoinitiatoren und/oder als strahlungsaktivierbare latente Säurekatalysatoren enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist darüber hinaus ein Verfahren zur Härtung von Bindemittelsystemen auf Basis von radikalisch und/oder säurehärtbaren Komponenten, wobei man diesen eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I zusetzt und die Härtung durch Bestrahlen mit UV-Licht einer Wellenlänge zwischen 200 und 450 nm oder durch kombiniertes Bestrahlen und Erhitzen vornimmt.

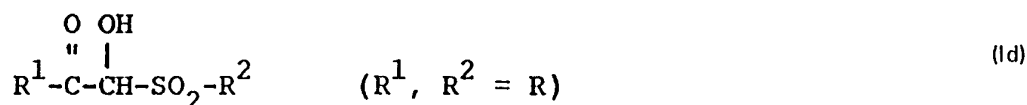
Gegenstand der Erfindung ist schließlich ein Verfahren zur Herstellung einer strahlungsgehärteten Beschichtung auf einem Substrat, wobei man dieses mit einem Bindemittelsystem auf Basis von radikalisch und/oder säurehärtbaren Komponenten, enthaltend eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I, beschichtet und die Härtung durch Bestrahlen mit UV-Licht einer Wellenlänge zwischen 200 und 450 nm oder durch kombiniertes Bestrahlen und Erhitzen vornimmt.

Bei den  $\alpha$ -substituierten Sulfonylderivaten der Formel I mit den oben angegebenen Bedeutungen handelt es sich im wesentlichen um an sich bekannte Verbindungen. In Formel I kann der zur Sulfonylgruppe  $\alpha$ -ständige Substituent X eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe sein, die selbst wiederum substituiert sein können. Dementsprechend ergeben sich die Unterstrukturen der Unterformeln Ia, Ib und Ic mit den wie oben angegebenen Bedeutungen.

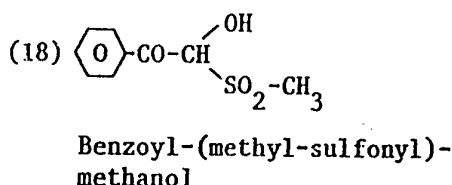
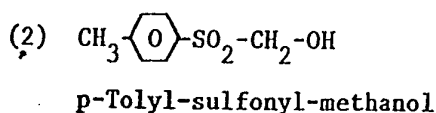
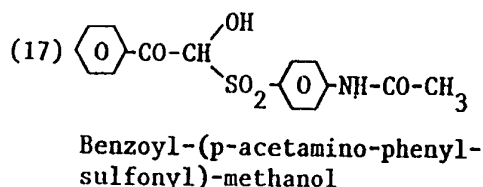
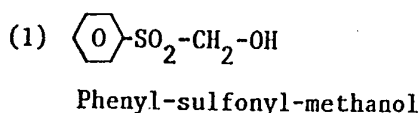


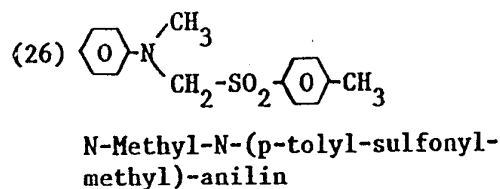
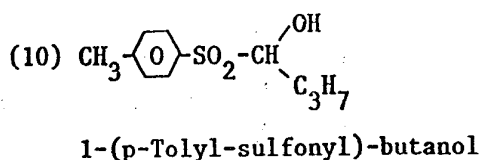
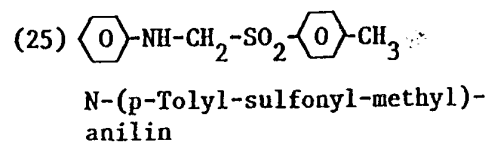
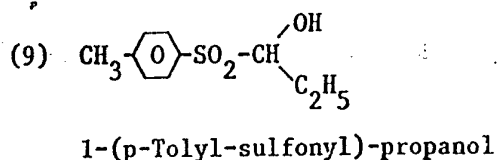
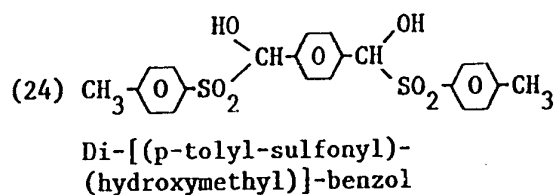
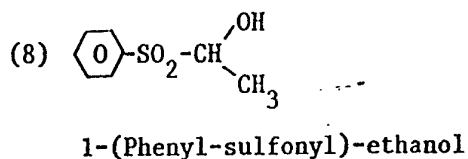
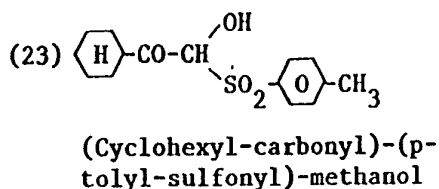
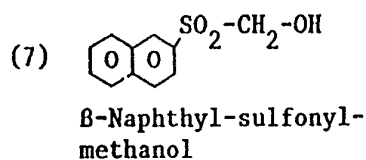
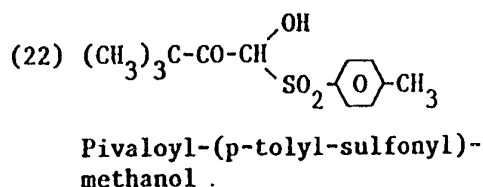
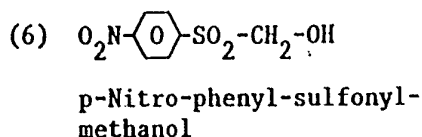
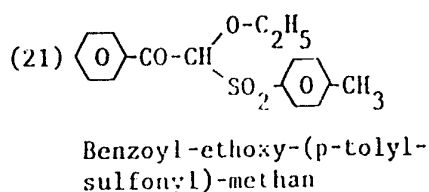
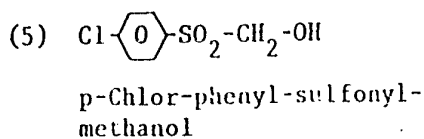
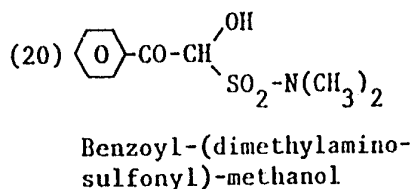
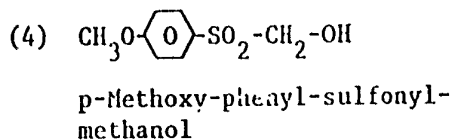
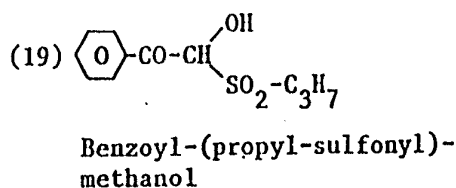
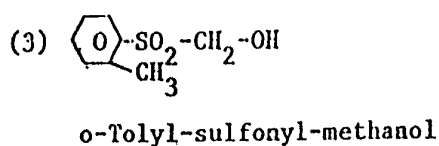
Verbindungen der Unterformel Ia sind aufgrund ihrer strukturellen Einfachheit und besonders wirtschaftlichen Zugänglichkeit bevorzugt. Aber auch die Verbindungen der Unterformeln Ib und Ic sind gleichermaßen gut im Sinne der Erfindung einsetzbar. Weiterhin sind bevorzugt Verbindungen der Formel I bzw. Ia bis Ic, die  $\beta$ -ständig zur Sulfonylgruppe eine Carbonylgruppe besitzen.

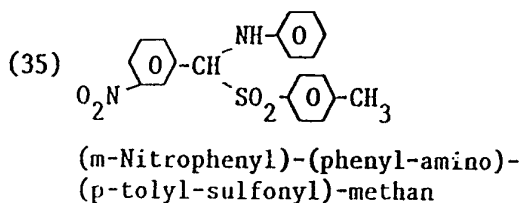
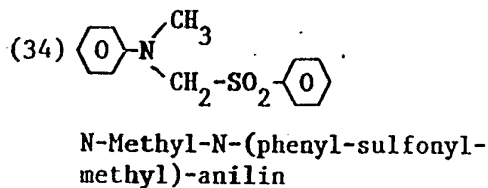
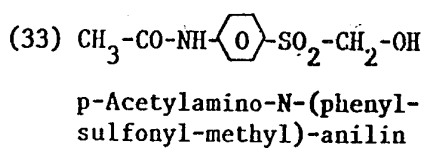
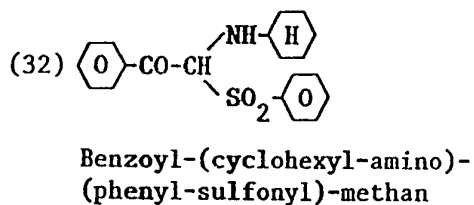
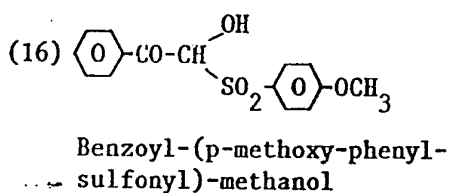
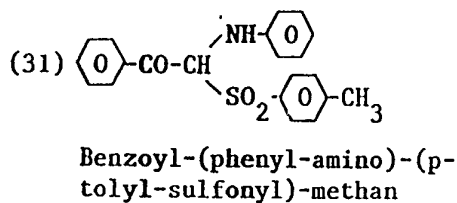
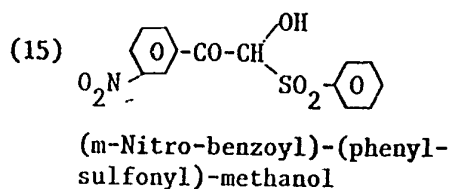
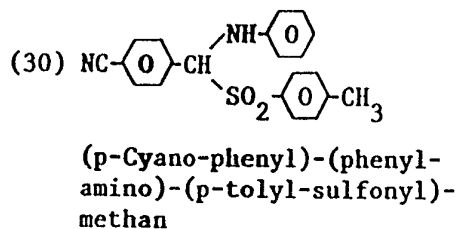
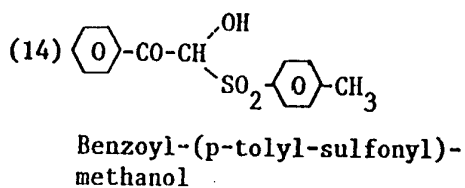
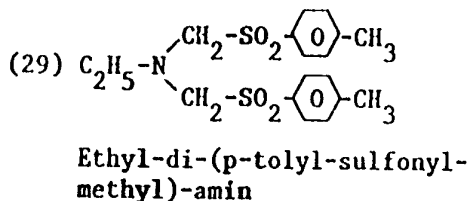
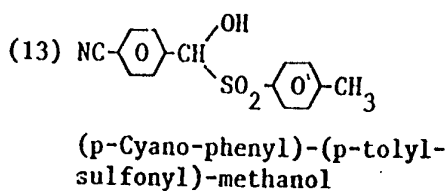
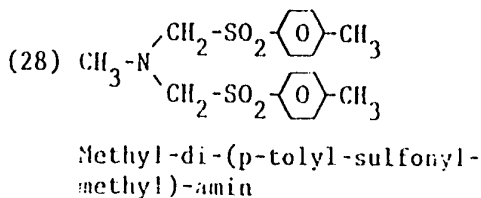
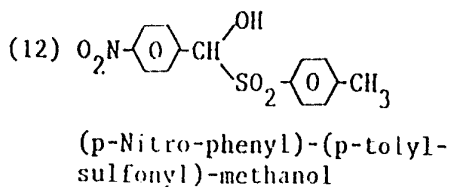
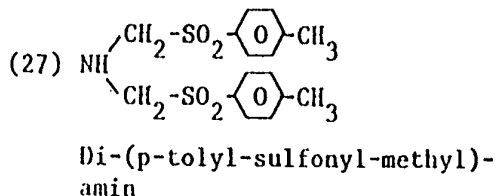
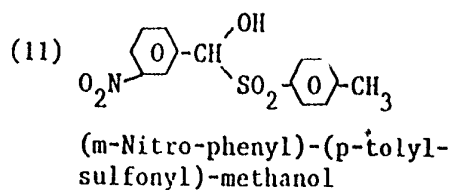
Besonders bevorzugt sind entsprechende Verbindungen, die sich durch Unterformel Id repräsentieren lassen.



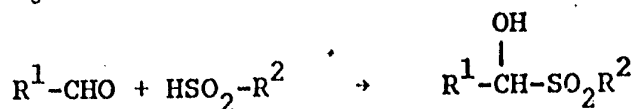
Typische Beispiele für Verbindungen der Formeln I bzw. Ia bis Id sind etwa die folgenden:







Besonders bevorzugt sind die Verbindungen Benzoyl-(p-tolyl-sulfonyl)-methanol, (m-Nitro-benzoyl)-(phenyl-sulfonyl)-methanol und Benzoyl-(p-methoxy-phenyl-sulfonyl)-methanol, insbesondere die Verbindung Benzoyl-(p-tolyl-sulfonyl)-methanol. Die Verbindungen der Formel I, in denen X eine OH-Gruppe darstellt, lassen sich formal als Additionsprodukte von Sulfinensäuren an Aldehyde gemäß dem Reaktionsschema



auffassen. In der Praxis sind sie auf diesem Wege auch problemlos und mit überwiegend vorzüglichen Ausbeuten zugänglich. Bei Durchführung dieser Reaktion in Gegenwart von Aminen oder auch durch nachträgliche Umsetzung sind die entsprechenden Aminoverbindungen erhältlich. Praktische Hinweise für die Durchführung von Synthesen für Verbindungen der Formel I sind beispielsweise entnehmbar aus:

E. v. Meyer, J. Prakt. Chem. 53, 167 (1901)	(Lit. 1),
E. P. Kohler, M. Reimer, J. Amer. Chem. Soc. 31, 163 (1904)	(Lit. 2),
H. Bredereck, E. Bäder, Chem. Ber. 87, 128 (1954)	(Lit. 3),
H. Bredereck, E. Bäder, Chem. Ber. 87, 784 (1954)	(Lit. 4),
E. Bäder, H. D. Hermann, Chem. Ber. 88, 40 (1955)	(Lit. 5),
K. Schank, Chem. Ber. 99, 48 (1966)	(Lit. 6),
K. Schank, Liebigs Ann. Chem. 716, 87 (1968)	(Lit. 7).

In den genannten Arbeiten sind auch zahlreiche Verbindungen der Formel I charakterisiert. Erfindungsgemäß können die Verbindungen der Formel I sehr vorteilhaft als Strahlungsaktivatoren zur Härtung von Bindemittelsystemen eingesetzt werden. Ihr besonderer Vorzug besteht darin, daß aus ihnen durch Strahlungseinwirkung sowohl Radikale freigesetzt werden können als auch daß sie strahlungsinduziert zu sauren Spaltprodukten abgebaut werden können, die dann als Säurekatalysatoren wirken. Dieser Säureabbau ist darüber hinaus auch thermisch induzierbar, so daß eine zusätzliche Förderung oder auch alleinige Auslösung dieses Prozesses durch Wärmeeinwirkung möglich ist. Entsprechend diesen multifunktionellen Eigenschaften sind die Verbindungen der Formel I gleichermaßen einsetzbar als radikalbildende Fotoinitiatoren in Bindemittelsystemen auf Basis von radikalisch härtbaren Komponenten und als strahlungsaktivierbare latente Säurekatalysatoren in Bindemittelsystemen auf Basis säurehärtbarer Komponenten sowie in gemischten Systemen, sogenannten Hybridbindemittelsystemen, die nebeneinander radikalisch und säurehärtende Komponenten enthalten.

Der erfindungsgemäße Einsatz der Verbindungen der Formel I als Fotoaktivatoren in derartigen Bindemittelsystemen erfolgt durch einfaches Mischen mit diesen Bindemittelzusammensetzungen, gegebenenfalls unter gelindem Erwärmen oder Zusatz untergeordneter Mengen an Lösungsmittel zur Förderung der homogenen Verteilung. Die Verbindungen der Formel I sind für die gängigen Anwendungen und Verarbeitungsprozesse ausreichend wirksam, wenn sie in den Bindemittelsystemen in einem Anteil von 0,1 bis 20 Gew.-% vorliegen. Bevorzugt liegt ihr Anteil zwischen 1 und 10 Gew.-%; besonders zweckmäßig und wirtschaftlich ist ihr Einsatz in einem Anteil von etwa 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Bindemittelsystems. Die fotochemische Aktivierung der Verbindungen der Formel I kann je nach Natur der Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> durch Bestrahlung mit UV-Licht einer Wellenlänge zwischen etwa 200 und 450 nm erfolgen. Verbindungen der Formel I und insbesondere der Unterformel Id, in denen die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Phenyl oder niedrigsubstituiertes Phenyl darstellen, sind besonders effektiv vornehmlich im tiefen bis mittleren UV-Bereich, etwa zwischen 200 und 300 nm. Durch den Zusatz von in längerwelligen Bereichen absorbierenden Co-Sensibilisatoren bekannter Art, etwa aromatischen Ketonen, kann falls erforderlich oder erwünscht, die Empfindlichkeit im nahen UV-Bereich gesteigert werden.

Strahlungshärtbare Bindemittelsysteme auf Basis von radikalisch und/oder säurehärtbaren Komponenten, in denen die Verbindungen der Formel I erfindungsgemäß als radikalbildende Fotoinitiatoren und/oder strahlungsaktivierbare latente Säurekatalysatoren eingesetzt werden können, sind an sich bekannt.

Unter einem strahlungshärtbaren Bindemittelsystem auf Basis radikalisch härtbarer Komponenten wird üblicherweise ein Gemisch verstanden, daß mindestens eine ethylenisch ungesättigte, durch freie Radikale fotopolymerisierbare Verbindung sowie gegebenenfalls weitere übliche Zusatzstoffe enthält. Als radikalisch polymerisierbare Komponenten sind praktisch alle Materialien, die olefinisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen, geeignet. Es können dies insbesondere Monomere, Oligomere und Polymere mit jeweils zumindest einer oder zweckmäßigerweise mit mehreren ungesättigten Funktionen vom Acrylat- oder Vinyl-Typ sein. Entsprechende Materialien sind dem Fachmann in großer Fülle bekannt. Beispiele für solche Verbindungen sind Acrylverbindungen, insbesondere Acrylate von aliphatischen und aromatischen Mono- oder Polyhydroxyverbindungen, wie etwa (Meth)acrylsäure einschließlich deren Salze und Amide, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylsäurealkylester, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Ethylenglycoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, weiterhin Vinylverbindungen wie etwa Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, Divinylbenzol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol. Beispiele für höhermolekulare und polymere Bindemittelkomponenten sind etwa acrylierte Polyester-, Acrylat-, Epoxy-, Urethan-, Polyamid- und Siliconharze.

Überwiegend sind strahlungshärtbare Bindemittelsysteme Gemische mehrerer der aufgeführten niedermolekularen und höhermolekularen ungesättigten Komponenten.

Säurehärtbare Bindemittelsysteme, die ebenfalls den erfindungsgemäßen Einsatzbereich der Verbindungen der Formel I darstellen, sind alle diejenigen Systeme, die mindestens eine säurekatalysiert polykondensationsfähige Komponente enthalten. Es sind dies überwiegend Kunstharz-Materialien auf Melamin- oder Harnstoffbasis, die auch in vielfältiger Weise modifiziert sein können. Dem Fachmann sind diese Materialien geläufig; sie werden in großen Mengen und für die unterschiedlichsten Einsatzzwecke in ihren Materialeigenschaften modifiziert industriell hergestellt. Ein typisches Beispiel für ein Melamin-Basismaterial ist etwa Hexamethoxymethylmelamin. Darüber hinaus können die säurehärtbaren Bindemittelsysteme beliebige weitere Komponenten in unterschiedlichen Anteilen enthalten, wie sie in der Technologie der Aminoplast-Kunststoffe üblich sind, beispielsweise Alkyd-, Phenol-, Polyester-, Acryl- und Polyvinylharze bzw. deren Gemische.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich als strahlungsaktivierbare Härtungskatalysatoren insbesondere auch für Hybrid-Bindemittelsysteme, die säurekatalysiert polykondensationsfähige sowie radikalisch polymerisierbare Anteile enthalten. Sie können hierbei erfindungsgemäß rein photochemisch und zweckmäßigerweise kombiniert photochemisch-thermisch aktiviert werden, wobei sie gleichermaßen als Radikal- und Säuregeneratoren fungieren und somit praktisch simultan die Härtung der unterschiedlichen Hybrid-Systemkomponenten bewirken. Als säurehärtbare Komponenten für derartige Hybrid-Systeme kommen alle oben bereits angeführten Materialien in Frage, Materialien also, die thermisch, beispielsweise durch Polykondensation oder Polyaddition, nicht jedoch radikalisch vernetzt werden können. Beispiele hierfür sind etwa säurehärtbare Melaminharze sowie Polyurethan- oder Polyesterbildende Reaktivharze. Als radikalisch polymerisierbare Komponenten sind praktisch alle bereits erwähnten Materialien, die olefinisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen, geeignet. In derartigen Hybrid-Bindemittelsystemen kann der Anteil an säurehärtbaren und radikalisch polymerisierbaren Komponenten in breiten Bereichen, etwa jeweils zwischen 10 und 90 Gew.-%, variiert werden.

Die strahlungshärtbaren Bindemittelsysteme können auch in Form wäßriger Dispersionen vorliegen, deren Wasseranteil nach erfolgter Beschichtung normalerweise durch kurzes Erhitzen entfernt wird.

Die mit den Verbindungen der Formel I als Fotoaktivatoren härtbaren Bindemittelsysteme, ob auf rein radikalisch polymerisierbarer, rein säurehärtpbarer oder auf Hybrid-Basis, können in ihren qualitativen wie quantitativen Zusammensetzungen in weiten Bereichen variiert werden und sie können insbesondere auch weitere Bestandteile und Zusätze enthalten. Zweckmäßigerweise sollte hierbei der Anteil an reaktiven Komponenten 10 Gew.-% nicht unterschreiten. Als weitere Bestandteile und Zusätze in den für den jeweiligen Zweck angebrachten und üblichen Mengen können anorganische und organische Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Verlaufsmittel, oberflächenaktive Mittel, Mattierungsmittel, Weichmacher, Lösungsmittel, Dispergierhilfsmittel, weitere Bindemittel und Harze, sonstige Fotoinitiatoren, spektrale Sensibilisatoren und Coinitiatoren bekannter Art, weitere thermo- bzw. photoreaktive Radikalstarter sowie Kationen- oder säurebildende Katalysatoren enthalten sein.

Die Beschichtung von Substraten, überwiegend flächige Gegenstände, mit derartigen Bindemittelsystemen erfolgt in an sich bekannter Weise. Entsprechende Beschichtungstechnologien und -vorrichtungen sind dem Fachmann geläufig und stehen gemeinhin zur Verfügung.

Die Anwendung erstreckt sich hierbei vornehmlich auf die Erzeugung von dünnen Schichten wie beispielsweise Lackbeschichtungen auf allen hierfür üblichen Materialien und Trägern. Diese können vornehmlich sein Papier, Holz, textile Träger, Kunststoff und Metall. Ein wichtiges Anwendungsgebiet ist auch die Trocknung bzw. Härtung von Druckfarben und Siebdruckmaterialien, von denen letztere bevorzugt bei der Oberflächenbeschichtung bzw. -gestaltung von beispielsweise Dosen, Tuben und metallenen Verschlusskappen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I enthaltenden Bindemittelsysteme bzw. die damit hergestellten Beschichtungen können durch Einwirkung von Strahlungsenergie, insbesondere aus dem UV-Wellenlängenbereich zwischen 200 und 450 nm gehärtet werden. Als Strahlquellen können die üblichen Quecksilberdampf-Hochdruck-, -Mitteldruck- oder -Niederdrucklampen sowie Xenon- und Wolframlampen verwendet werden.

In bestimmten Fällen, vornehmlich bei säurehärtbaren oder Hybridbindemittelsystemen, ist es zweckmäßig, die Aushärtung durch gleichzeitige oder nachfolgende Zufuhr von Wärmeenergie zu fördern. Die zusätzliche thermische Aktivierung erfolgt hierbei in dem für säurekatalysiert wärmehärtende Systeme üblichen Temperaturrahmen. Dieser liegt etwa zwischen 80°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 100°C und 120°C.

Eine besonders günstige Eigenschaft der Verbindungen der Formel I hierbei ist, daß durch gezielte Wahl der Substituenten ihre photochemische und thermische Aktivität variiert und aufeinander abgestimmt und die jeweilige Sensibilität gezielt gesteuert werden kann.

Die Härtung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich geschehen. Die Bestrahlungsdauer hängt von der Art der Durchführung, von der Art und Menge der eingesetzten polymerisierbaren Materialien, von Art und Konzentration der verwendeten Fotoaktivatoren und von der Intensität der Lichtquelle ab. Bei der Strahlungshärtung von Beschichtungen liegt sie üblicherweise im Bereich weniger Sekunden bis Minuten. Die Dauer einer eventuell zweckmäßigen zusätzlichen Wärmebehandlung liegt je nach Temperatur und Bindemittelsystem bis zur vollständigen Aushärtung im Bereich von Minuten bis wenige Stunden.

Die Verbindungen der Formel I haben gegenüber vergleichbaren Strahlungsaktivatoren; insbesondere den aus EP 192967 bekannten  $\alpha$ -Sulfonylacetophenonen, den besonderen, nicht erwarteten Vorteil, daß sie unter vergleichbaren Anwendungs- und Verarbeitungsbedingungen zu deutlich höheren Schichthärten führen. Für die Erzielung bestimmter vorgegebener Schichthärten sind kürzere Bestrahlungszeiten erforderlich.

Weiterhin sind sie den bekannten strahlungsaktivierbaren und thermischen Säurekatalysatoren in bezug auf die Lagerstabilität der damit versetzten Bindemittelsysteme erheblich überlegen. Auch zeigen sie keine Neigung, das gehärtete Endprodukt negativ zu beeinflussen, insbesondere zu vergilben.

Die einfache, problemlose Zugänglichkeit der Verbindungen der Formel I und ihre vorzüglichen anwendungstechnischen Eigenschaften machen sie besonders wertvoll für den praktischen Einsatz.

## Ausführungsbeispiele

## A. Herstellung von Verbindungen der Formel I

Die Herstellung und Charakterisierung von Verbindungen der Formel I gemäß nachfolgender Tabelle 1 erfolgte nach den in den genannten Literaturstellen angegebenen Vorschriften oder analog dazu. Alle hergestellten Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

## Analogvorschrift (Verbindung Nr. 31)

Eine Mischung aus 7,6g (50mmol) Phenylglyoxalhydrat und 4,6g (50mmol) Anilin in 50ml THF wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 7,8g (50mmol) Toluolsulfinsäure zugegeben und weitere 16 Stunden gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Toluol unkristallisiert. Es wurden 9,9g (27mmol = 54% d. Th.) an Benzoyl-(phenyl-amino)-(p-tolylsulfonyl)-methan vom Schmelzpunkt 131,5°C erhalten.

Tabelle 1

Verbindungs-Nr.	hergestellt nach	Schmelzpunkt (°C) gefunden	Lit.
1	Lit. 3	65,5	60
2	Lit. 1, Lit. 3	96	95
4		87	
5	Lit. 3	109	111
6		112	
8	Lit. 2, Lit. 3		52
9		78-79	
10	Lit. 3	79-80	78
11	Lit. 2, Lit. 3	91,5	110
12	Lit. 2, Lit. 3	109-111	116
13		92,5	
14	Lit. 6	134	125
21	Lit. 7		76
22	Lit. 6		91
23	Lit. 6		99
24		128,5	
25	Lit. 3	133	137
26	Lit. 3	97	95
27	Lit. 1, Lit. 3	169	171
28	Lit. 3	159	168
29	Lit. 3	100	114
30		155,5	
31		131,5	
33	Lit. 3	160	175
34		96	
35		(Zers. > 90)	

## B. Anwendungstechnischer Vergleichsversuch

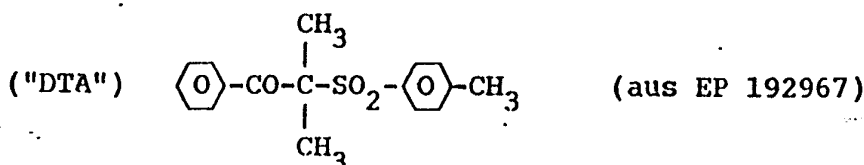
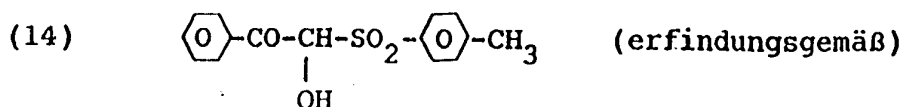
In ein Lacksystem (Hybridbindemittelsystem), bestehend aus 72 Gew.-Teilen eines acrylierten, aromatischen Epoxid-Harzes (Laromer® EA 81 der Fa. BASF),

18 Gew.-Teilen Hexandioldiacrylat,

10 Gew.-Teilen Hexamethoxymethylmelamin

(Cymel® 303 der Fa. Dyno Cyanamid),

wurden 2% der zu prüfenden erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I (Verbindung Nr. 14) bzw. 2% der Vergleichssubstanz („DTA“, aus EP 192967) in Form 10%iger Lösungen in n-Butanol gleichmäßig eingerührt.



Die gebrauchsfertigen Lackproben wurden dann auf Glasplatten (10cm × 10cm) in einer Schichtdicke von 80µm appliziert und zur Entfernung des Lösungsmittels 10min bei Raumtemperatur abgelüftet.

Nach dem Ablüften wurden die beschichteten Glasplatten in einem UV-Labortrockner (Typo BE 22 der Fa. Beltron) mit Bandgeschwindigkeiten von 2,5m/min bis 40m/min (das sind Belichtungszeiten von 1,5s/m bis 24 s/m) in einem Abstand von etwa 10cm unter einer Hg-Mitteldrucklampe mit einer Leistung von 80W/cm vorbeigeführt. Nach der UV-Bestrahlung wurden die beschichteten Platten in einem Labortrockenschrank 30 min lang bei 120°C ausgehärtet. Nach dem Aushärten und Abkühlen wurde die Beschaffenheit der Oberfläche sensorisch ermittelt und etwa 20 Stunden nach dem Einbrennen wurde als Maß für das Härtergebnis die Pendelhärte nach König (DIN 53157) bestimmt. Tabelle 2 und Abbildung 1 zeigen die Ergebnisse.

Tabelle 2

Photoaktivator	Härtungsgeschwindigkeit (m/min)								Anm.
	2.5	3.75	5	7.5	10	15	20	40	
2% Verbindung Nr. 14	192	185	174	162	138	105	100	62	(a)
	+	+	+	(+)	(+)	-	-	-	(b)
2% „DTA“	176	168	165	144	115	85	75	30	(a)
	-	+	+	(+)	(+)	-	-	-	(b)

## Anmerkungen:

(a) Pendelhärte nach DIN 53157 (in sec), gemessen 20 Std. nach der thermischen Aushärtung.

(b) Oberflächenbeschaffenheit unmittelbar nach der thermischen Aushärtung

+ = Oberfläche ist trocken

(+) = Oberfläche ist nicht ganz trocken

- = Oberfläche ist klebrig

Es zeigt sich, daß über den gesamten Härtungsgeschwindigkeitsbereich mit der erfindungsgemäßen Verbindung erheblich härtere Beschichtungen erhalten werden als mit der Vergleichssubstanz.

Für die Herstellung von Beschichtungen mit einer bestimmten Pendelhärte (z. B. von 170 sec) kann bei einer Aktivierung mit der erfindungsgemäßen Verbindung schneller gehärtet werden als mit der Vergleichssubstanz (z. B. mit 6m/min anstelle von 4m/min).

FIG. 1

